

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 c

01

3

10

Deutsche Kl.: 12 o, 17/03
12 o, 22
12 o, 25

Offenlegungsschrift 1543 178

Aktenzeichen: P 15 43 178.4 (M 64424)

Anmeldetag: 6. März 1965

Offenlegungstag: 10. Juli 1969

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 11. März 1964

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 351241

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten mit Säurestruktur

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Mobay Chemical Company, Pittsburgh, Pa. (V. St. A.)

Vertreter: Knoblauch, H., Rechtsanwalt, 5090 Leverkusen

Als Erfinder benannt: Britain, J. W., New Martinsville, W. Va. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 4. 6. 1968

DT 1543 178

1543178

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten mit Biuretstruktur, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 2,5 Mol eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanats mit 1 Mol eines einwertigen tertiären Alkohols bei Temperaturen von mindestens 70° umgesetzt werden.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 150 und 205° erfolgt.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 2.), dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 3 Mol eines Diisocyanats mit 1 Mol Alkohol umgesetzt werden.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1.) bis 3.), dadurch gekennzeichnet, daß als Diisocyanate Hexamethylendiisocyanat, das Isomerengemisch aus 1-Methyl-2,4-diisocyanatocyclohexan und 1-Methyl-2,6-diisocyanatocyclohexan oder bis-(4-Isocyanatocyclohexyl)-methan verwendet werden.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1.) bis 4.), dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol tert. Butylalkohol verwendet wird.

Dr. Exl

Leverkusen, den 3. März 1965

Hb/Me.

Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten mit
Biuretstruktur

Polyisocyanate mit Biuretstruktur sind bekannt. Man erhält sie durch Umsetzung aromatischer Polyisocyanate mit Wasser oder Schwefelwasserstoff über die Zwischenstufen eines Harnstoff-Diisocyanats, an welches sich weiteres Diisocyanat über die Wasserstoffatome der Harnstoff-Gruppen anlagert. Diese Verfahren haben den Nachteil, daß sich unerwünschte Festkörper bilden, die die Apparaturen verstopfen und deren regelmäßige Stilllegung und Reinigung erfordern.

Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten mit Biuretstruktur, welches diese Nachteile auszuschalten gestattet. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 2,5 Mol eines aliphatischen oder eines cycloaliphatischen Diisocyanats mit 1 Mol eines einwertigen tertiären Alkohols bei Temperaturen von mindestens 70°C umgesetzt werden.

209828/1668

No 672

Die Umsetzung verläuft über die Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs, die Entwicklung von Kohlendioxyd und über die nicht isolierten Zwischenstufen eines Harnstoffdiisocyanats, aus welchem sich dann das Polyisocyanat mit Biuretstruktur bildet. Erstaunlicherweise treten dabei keine Feststoffe auf. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe können als Nebenprodukt auskondensiert und das gebildete Kohlendioxyd kann an geeignete Mittel wie z. B. Ascarit absorbiert werden. Die entwickelte Kohlendioxydmenge gibt eine Anzeige über den Fortschritt der Reaktion. Das gewünschte Verfahrensprodukt verbleibt im Reaktionsgefäß ohne eine störende Bildung von Feststoffen.

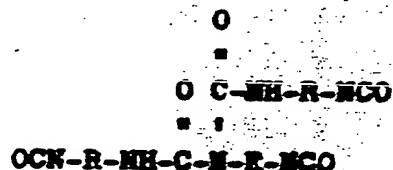
Geeignete aliphatische oder cycloaliphatische Diisocyanate als Ausgangsmaterialien sind z. B.: Äthylendiisocyanat, Butylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylen-diisocyanat, Hexahydroxylylendiisocyanat, Dichlorhexamethylendiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexyldiisocyanat, 1,2-Di-(isocyanatomethyl)-cyclobutan, Transvinylendiisocyanat, Äthergruppen enthaltende aliphatische Diisocyanate wie 1,3-bis-(γ -Isocyanatopropoxy)-2,2-dimethylpropan, 1,3-bis-(γ -Isocyanatopropoxy)-2-methyl-2-propylpropan, 1-Methyl-2,4-diisocyanatocyclohexan, 1-Methyl-2,6-diisocyanatocyclohexan, bis-(4-Isocyanatocyclohexyl)-methan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan und 1,3-Diisocyanatocyclohexan.

An einwertigen tertiären Alkoholen sind beispielsweise zu nennen: tert. Butylalkohol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 3-Äthyl-3-pentanol, 3-Äthyl-3-nonanol, 3-Methyl-1-butyryl-3-ol, 3-Methyl-1-pentyryl-3-ol, 3,5-Dimethyl-1-hexyryl-3-ol, 1-Methylcyclopentanol, 1-Methylcyclohexanol, 1-Äthylcyclohexanol, 1,1-Diphenyläthanol, 1,1,2-Triphenyläthanol.

Bevorzugte Diisocyanate sind: Hexamethylandiisocyanat, das Isomeren-gemisch aus 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan und 1-Methyl-2,6-diisocyanato-cyclohexan, sowie bis-(4-Isocyanato-cyclohexyl)-methan. Bevorzugter Alkohol ist der tert. Butylalkohol.

Es werden mindestens 2,5 Mol des Diisocyanats mit 1 Mol Alkohol umgesetzt. Es ist bevorzugt, mindestens 3 Mol Diisocyanat einzusetzen. Ein optimales Ergebnis wird mit 9 Mol Diisocyanat erzielt. Wird in sehr hoher Überschuss an Diisocyanat gebraucht, so kann es wünschenswert sein, nicht umgesetztes Diisocyanat vom Verfahrensprodukt durch Destillation oder Extraktion zu trennen, wobei es sich empfiehlt, nicht zu hohe Temperaturen für längere Zeit zu gebrauchen. Ein Dünnschichtverdampfer oder ein Rapidverdampfer ist empfehlenswert. Wird kein wesentlicher Überschuss an Diisocyanat eingesetzt, so ist eine Trennung nicht notwendig, wie es überhaupt gewünscht sein kann, das Polyisocyanat mit Biuretstruktur im Gemisch mit monomeren Diisocyanat zu belassen.

Die Temperatur für die erfindungsgemäße Umsetzung muß mindestens 70° betragen. Ein bevorzugter Temperaturbereich liegt zwischen 150 und 205°. Die erhaltenen Polyisocyanate mit Biuretstruktur haben die Formel



in der R den aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest des Diisocyanats bedeutet. Wird die Temperatur von 205° überschritten, so kann überschüssiges Diisocyanat mit den Wasserstoffatomen der Biuretstruktur zu höherfunktionalen Isocyanaten reagieren, was im allgemeinen wegen der Bildung von Feststoffen nicht erwünscht ist.

Die Mitverwendung von Katalysatoren ist im allgemeinen nicht notwendig. Zur Beschleunigung der Reaktion können etwa Bortrifluorid, Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Salzsäure oder Aluminiumtrichlorid infrage.

Die Reaktion wird im allgemeinen in der Schmelze durchgeführt, kann jedoch auch in inerten Lösungsmitteln wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Triäthylglykoldiacetat, Toluol, Benzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Butylacetat, Äthylenglykol-monoäthyläther-acetat

909528/1589

07

1543178

5

N 672

Blatt 5

oder Methylenchlorid vorgenommen werden.

Die Polyisocyanate mit Biuretstruktur sind wertvolle Ausgangsmaterialien für die Herstellung und Modifizierung von Kunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditions-Verfahren, insbesondere zur Herstellung lichtedter Lacküberzüge.

No 672

909228/1049

Beispiel 1

In einem mit Heizmantel, Thermometer und Kühler mit Ascarit-Absorber und Trockeneis-Aceton-Kühlfalle ausgerüsteten Reaktionsgefäß werden 100 Gewichtsteile Hexamethylen-diisocyanat und 5 Gewichtsteile tert. Butylalkohol gemischt. Man erhitzt und steigert die Temperatur langsam. Bei 150° wird die Entwicklung von Kohlendioxyd beobachtet. Bei 195 bis 200° zeigt sich lebhafte Reaktion. In der Kühlfalle bildet sich eine Flüssigkeit von kohlenwasserstoffartigem Geruch. Es handelt sich um Isobuten. Die Temperatur im Reaktionsgefäß wird 60 Minuten bei 200 bis 205° gehalten. Dann wird abgekühlt. Nicht umgesetztes Hexamethylen-diisocyanat wird vom gebildeten Polyisocyanat mit Biuretstruktur durch Destillation abgetrennt. Man erhält 28,4 Gewichtsteile eines flüssigen, von Feststoffen freien Biuretriisocyanats als Rückstand im Destillationsgefäß. Amin-Äquivalent 197,1 ; NCO-Gehalt 21,3%.

Beispiel 2

In der Verfahrensweise nach Beispiel 1 werden 1,2-Di-(isocyanatomethyl)-cyclobutan und 3-Methyl-3-pentanol umgesetzt. Die Umsetzung beginnt bei 95°, wie die Kohlendioxyd-Entwicklung zeigt. Man erhält ein flüssiges Polyisocyanat mit Biuretstruktur, welches praktisch frei von Feststoffen ist.

Beispiel 3

In der Verrfahrensweise nach Beispiel 1 werden den dort genannten Reaktionskomponenten 0,00% Gewichtsteile konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Die Umsetzung beginnt bei 70°, wie die Kohlendioxyd-Entwicklung zeigt. Das erhaltene Polyisocyanat mit Biuretstruktur entspricht dem Isocyanat aus Beispiel 1.

Beispiel 4

In einem mit Heizmantel, Thermometer und Kühler mit Ascarit-Absorber und Trockeneis-Aceton-Kühlfalle ausgerüsteten Reaktionsgefäß werden 100 Gewichtsteile Hexametylendiisocyanat, 100 Gewichtsteile Triäthylenglykoldiacetat und 15 Gewichtsteile tert. Butylalkohol vermischt. Man erwärmt und läßt die Temperatur langsam steigen. Bei etwa 145° beginnt die Entwicklung von Kohlendioxyd. Bei 195 bis 200° zeigt sich eine lebhaftere Reaktion. Man hält die Temperatur im Reaktionsgefäß eine Stunde auf 200 bis 205° und kühlt dann ab. Die erhaltene Lösung läßt sich direkt als Lösung eines Polyisocyanats mit Biuretstruktur verwenden. Sie kann auch durch Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konzentriert werden.